

DialogClassic(tm)

? t 1/5/all

1/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
 (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001368707

WPI Acc No: 75-18341W/197511

**Water-collapsible resin compn. - contg. water-sol. thermoplastic resin  
 and water-insol. thermoplastic graft copolymers**

Patent Assignee: KUREHA CHEM IND CO LTD (KURE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 49126742	A	19741204					197511 B
JP 77001740	B	19770118					197706

Priority Applications (No Type Date): JP 7338655 A 19730406

Abstract (Basic): JP 49126742 A

The water-collapsible resin compns. useful for packagings and one-way vessels consisted of 1-40 parts thermoplastic H<sub>2</sub>O-sol. resins, 60-99 parts H<sub>2</sub>O-insol. thermoplastic graft copolymers (< 0.5  $\mu$  particle size) obtained by after-polymerizing 100 parts (resin + monomer). Mixt. of emulsion-polymd. lattices (10-80 parts solid) and vinylidene and conjugated diolefin monomers in the presence of 0.01-5 parts cross-linking agents. In an example, a rubber latex derived from butadiene 42, styrene 10, divinylbenzene 0.14, H<sub>2</sub>O 200, K oleinate 0.9, and diisopropylbenzene hydroperoxide 0.11 part was mixed and polymd. for 6 hr at 50 degrees with styrene 21, methylmethacrylate 11, divinylbenzene 0.4, a polymn. initiator 0.047, rongarit 0.024, and H<sub>2</sub>O 1.5 parts, and polymd. further 7 hr at 50 degrees with methylmethacrylate 16, divinylbenzene 0.4, polymn. initiator 0.016, rongarit 0.0008, and H<sub>2</sub>O 1.5 parts to give 98% butadiene-styrene-methyl methacrylate copolymer. A mixt. (8:2) of the above prepd. copolymer and poly(ethylene oxide) was pressed at 200 degrees to give a transparent sheet (0.3-0.5 mm thickness) which was perfectly embrittled during <2 hr dipping in H<sub>2</sub>O.

Title Terms: WATER; COLLAPSE; RESIN; CONTAIN; WATER; SOL; THERMOPLASTIC;  
 RESIN; WATER; INSOLUBLE; THERMOPLASTIC; GRAFT; COPOLYMER

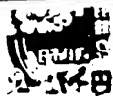
Derwent Class: A12; A13

International Patent Class (Additional): C08J-003/00; C08L-055/00;

C08L-071/02; C08L-101/00

File Segment: CPI

?



(200017)

特 許 願

昭和48年4月6日

特許庁長官殿

## 1. 発明の名称

ミズホウカイセイジュシソセイブツ  
水 解 性 樹 脂 樹 脂 成 物

## 2. 発 明 者

シニヤマエマエ  
福岡県いわき市瀬町御殿16-1  
ムラ ヤマ ナオ ヒロ  
村 山 重 広 (ほか3名)

## 3. 特許出願人

チヨウオウカニエンバシホリドメチヨウ  
東京府中央区日本橋区御町1丁目8番地  
クレハカガクコウギヨウ  
(110) 株 井 化 学 工 業 株 式 会 社

代表取締役 尾 本 三 郎

## 4. 代 理 人

東京都千代田区丸の内二丁目16番2号401号A室(電話216-2588)

(2722) 特許士 清 瀬 三 郎

(ほか1名)

明 細 書

## 1. 発明の名称 水解性樹脂樹脂成物

## 2. 特許請求の範囲

無可塑性水溶性樹脂 40 乃至 1 重量部と水に不溶の無可塑性グラフト共重合体 60 乃至 99 重量部および混合すれば安定糊、可塑糊などの工で助糊よりなる樹脂樹脂成物に於て、該グラフト共重合体は 10 乃至 80 重量部の樹脂成分を有する乳化学合ワテックスにビニリアン系単量体および共重合ジオレフィン系単量体より選ばれた少なくとも 1 種の単量体をワテックス中の樹脂と単量体が相補量で 100 重量部になる量と、架橋剤 0.01 乃至 5 重量部との混合物を混合させて得られる粒子径が 0.5 μ

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 49-126742

④ 公開日 昭49.(1974)12. 4

② 特願昭 48-38655

② 出願日 昭48.(1973)4. 6

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6692 48

25(1)A1/2

6692 48

25(1)A29

6023 48

25(1)B3

7333 48

25(1)C3/8

以下のグラフト成分が重合された無可塑性グラフト共重合体であることを特徴とする水解性樹脂樹脂成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はグラフト成分が重合された無可塑性グラフト共重合体と無可塑性水解性樹脂よりなる水解性樹脂樹脂成物に関するものである。包体用グラフト成分は、ソノウェイ系樹脂などの使用量の増大に伴い、これらプラスチックの廃棄物公害が大きな社会問題としてクローズアップされている。その一つの解決方法は使用すみの成形物が水に溶れて塊化し、風化作用により崩壊する(水解性)如き樹脂を用いることである。この目的に使用する水解性樹脂としてはヤにより変性され易いと

同時に使用期間中はプラスチック材料に要求される十分な物性を有することが望ましい。プラスチックは元来有機質でありながら本質的には無水性であり、大部分のプラスチックは水による影響をほとんど受けない。一方ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体など水溶性の樹脂があり、これら水溶性樹脂は水性パッケージングフィルム、水性被覆剤など使用されるほか分散剤、増粘剤等に用いられている。本発明者はプラスチック樹脂による公害問題に一つの解決法を提供する目的で、一般の熱可塑性樹脂に水明瞭性を付与する研究を重ねた結果、グラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体は熱可塑性水溶性樹脂と

容易に混合し、しかも劣位量の熱可塑性水溶性樹脂を混合した場合には、グラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体は透明、透明性などの本来の物性をほとんど損うことなく新たに水明瞭性を付与することを以てし本発明に到達した。ここで水明瞭性とは成形物が水に溶れて透明化し消失する現象をいう。本発明の1つの特徴はグラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体に劣位量の熱可塑性水溶性樹脂を混合することにより、グラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体が本来持っている透明、透明性などの物性をほとんど損うことなく新たにグラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体に水明瞭性を付与できる事である。

例えばブタジエンスチレン共重合体を母ポリマーとし、変性されたグラフト系がスチレン、メチルメタクリレートからなるブタジエンスチレン-メチルメタクリレートグラフト共重合体(MBS)は熱可塑性水溶性樹脂とよく混和し、透明性のよい水明瞭性成形物を与える。

又、他の特徴として、グラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体と熱可塑性水溶性樹脂の組成物よりなる成形物に於て、熱可塑性グラフト共重合体のグラフト系変性時に変性剤を使用した場合と変性剤を使用しない場合では水明瞭性の差異が著しく、変性剤を使用しない場合には水明瞭することはない。従つて、グラフト系が変性された熱可塑性グ

ラフト共重合体のグラフト系変性時に使用する変性剤の量により水明瞭性を調節することができる。即ち、同一組成のグラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体と熱可塑性水溶性樹脂との組成物よりなる成形物に於て、上記変性剤量が多いほど成形物の水明瞭時間は短くなる。

前ここでいう水明瞭時間とは、成形物が水に溶れて透明化し、1回の折り曲げで簡単に破断するようになるまでの時間である。

また置くべきことには、同一組成のグラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体と熱可塑性水溶性樹脂の組成物よりなる成形物に於て、グラフト系が変性された熱可塑性グラフト共重合体のグラフト系変性時に使用する

る硬化剤の量が多いか少いかによつて成形物の透明性に著しい差異を生じ、上記硬化剤量が多い程透明性が良い。但し硬化剤の量が多すぎるとグラフト部が硬化された熱可塑性グラフト共重合体は熱可塑性を失うので5重量部以上の使用は好ましくない。

一般の硬化されていない熱可塑性樹脂ではグラフト部が硬化された熱可塑性グラフト共重合体に比較して、熱可塑性水溶性樹脂との混和性において劣り、しかも水崩壊性を示さない。

以下に本発明の内容を詳細に述べる。

本発明に於けるグラフト部が硬化された熱可塑性グラフト共重合体は10乃至80重量部の増量成分を有するラテックス或ビニリデン系

単量体および共役ジオレフィン系単量体より選ばれた少なくとも1種の単量体をラテックス中の樹脂と単量体が相補量で100重量部になる量と硬化剤0.01乃至5重量部の混合単量体を作重合させて得られる。

またこの共重合体となるラテックス中の樹脂を構成する単量体としては乳化重合し得る単量体を何でもよいが、好ましくはビニリデン系単量体および共役ジオレフィン系単量体より選ばれた1種若しくはそれ以上の単量体であり、更に要すれば少量の硬化剤その他の成分可能な単量体を含んでいてもよい。

またこのラテックスの重合は完結している必要はなく、50%以上完了していればよい。

この場合後重合時に添加する単量体はラテッ

クス重合時に添加した単量体との総計が100重量部になるように添加する。

ビニリデン系単量体とは分子中に $\text{CH}_2=\text{C}$ のビニリデン基を有する不飽和単量体で例えばスチレン、α-メチルスチレン等のアルケン系芳香族、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等の不飽和ニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート等の不飽和増粘剤アルキルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン置換ジオレフィン、酢酸ビニルその他である。

共役ジオレフィン系単量体にはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等がある。

芳香族としてはジビニルベンゼン、トリビニ

ルベンゼン等のポリアルケニル置換芳香族、セノまたはエリエチレンジアエーテル、メタクリレート、ポリプロピレンジアエーテル、メタクリレート等の多価アルコールのポリ不飽和物エステル類、シアリルフタレート、トリビニルシアエレート、トリアリルシアエレート、トリアリルイソシアエレート等の不飽和アルコールと不飽和物とのエステル類、ベンタエリスリトールのネトフアリルエーテル等の多価アルコールと不飽和アルコールとのエーテル類、N,N'-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類などの多官能基不飽和化合物がある。

後重合は一度に行なう必要はなく、2段またはそれ以上に分けて行なうこともできる。

グラフト部が接合された熱可塑性グラフト共重合体は 0.5  $\mu$  以下の粒子径 (通常 0.03  $\mu$  以上である) をもち従って熱可塑性水溶性樹脂と溶融混練りした状態に於ても粒子構造が保持されて存在するものである事が望ましい。すなわちグラフト部が接合されているために各粒子間の干渉が弱く、熱可塑性水溶性樹脂との溶融混練りの過程でよく分散する事ができる。

接合部の量が多くなれば一般に組成物の水溶性は促進されるので接合部の量により水溶性を調節することができる。しかし接合部の量が多すぎるとグラフト部が接合された熱可塑性グラフト共重合体は熱可塑性を失うので5重量部以上の使用は好ましくない。ま

た接合を2段又はそれ以上に分けて行なう場合には最終段目に添加する単量体中の接合部含有量を多くしたほうが水溶性は大きい。なお、本発明におけるグラフト部が接合された熱可塑性グラフト共重合体に於て、幹となる重合体は接合されていてもよい。但し幹となる重合体が接合されていてもグラフト部が接合されていないものは本発明に含まれない。グラフト部が接合された熱可塑性グラフト共重合体としては、例えばブタジエンスチレンよりなる共重合体にスチレンと接合部を接合させて得られるブタジエンスチレングラフト共重合体、ブタジエンスチレンよりなる共重合体にスチレン、メチルメタクリレート及び接合部よりなる混合物を接合させて

て得られるブタジエンスチレン-メチルメタクリレートグラフト共重合体、ブタジエンスチレンよりなる共重合体にスチレン、アクリロニトリル及び接合部よりなる混合物を接合させて得られるブタジエンスチレン-アクリロニトリルグラフト共重合体などがある。

次に熱可塑性水溶性樹脂としてはポリエチレノキサイド、ポリビニルアルコール、ハイドロキシプロピルセルロースなどがある。

熱可塑性水溶性樹脂の配合率及び加える量によつても水溶性を調節することができる。ただし熱可塑性水溶性樹脂を40重量部以上使用すると成形物の透明性がわるくなり、また1重量部以下では水溶性を失ふさきの

で、熱可塑性水溶性樹脂は1乃至40重量部使用することが好ましい。

グラフト部が接合された熱可塑性グラフト共重合体60乃至99重量部に対して熱可塑性水溶性樹脂40乃至1重量部の樹脂組成となるように両者を混合するが、混合方法としては粉末状またはペレット状にした両者をロールなどで溶融混練りするか、或いは粉末状の樹脂成分をドライブレンドするなど公知の手段により行なうことができる。

また必要に応じて熱安定剤、可塑剤、滑剤、増粘剤、防腐防止剤、その他の加工助剤や増粘剤等を添加することもできる。加工助剤の量は一般に樹脂成分100重量部に対して0.1乃至10重量部程度を使用する。

以下に実施例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌器付オートクレーブ中でブタジエン42部、スチレン10部、ジビニルベンゼンQ14部を水200部、乳化剤としてオレイン酸カリウムQ9部、開始剤としてジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドQ11部及びロングリフト、鉄などのソドファクス助剤を幾量用いて45℃で17時間重合させて得られたゴムラファクスを室温に冷却し、これにスチレン21部、メチルメタクリレート11部、ジビニルベンゼンQ4部、開始剤Q047部、ロングリフトQ024部及び水1.5部を加えて分散し、50℃に昇温して6

時間重合した。

更にこれを室温に冷却した後、メチルメタクリレート16部、ジビニルベンゼンQ4部、開始剤Q016部、ロングリフトQ008部及び水1.5部を加え50℃に昇温して7時間重合した。このラファクス粒径は約800Åである。これにフェノール系安定剤1部を入れた後撹折し、ブタジエンスチレン-メチルメタクリレート(MBS)グラフト共重合体を得た。収率は98%であつた。また同様にしてグラフト部のジビニルベンゼンが1段グラフト時、2段グラフト時とも0で他の仕込組成が全く同じMBSグラフト共重合体を作成した。このラファクスは粒径約800Å、収率は97.5%であつた(対照例)。

このようにして得られた2種のMBSグラフト共重合体と平均分子量100~120万のポリエチレンオキサイド(明成化学製 アルコックスE-60)を90:10の重量比で160℃で3分ロール混練りし、200℃で加圧成形して厚さ0.5~0.5mmのシートとした。このシートを巾10mmに切り、20℃の水に浸漬し硬化の程度をしらべた。幾上の処理は試験片を角度135°づつ左右に折り曲げてシートが破断するまでの折り曲げ回数を測つて評価した。折り曲げは235回/分の割合で行なつた。

なおグラフト部が破壊されたMBSグラフト共重合体については上記グレードのポリエチレンオキサイドと95:5の重率比で

混練りし、同様の手続きを行なつた。結果を第1表に示した。

グラフト部が破壊されたMBSグラフト共重合体を用いたシートの透明性は良好であつた。

第1表 水中(20℃)浸漬時のシートの耐折回数

No.	サンプル	20℃水中 浸漬時間			
		0	3時間	3日	6日
1	グラフト部が破壊されたMBSグラフト共重合体(90)+ポリエチレンオキサイド(5)	146回		1回	
2	グラフト部が破壊されたMBSグラフト共重合体(90)+ポリエチレンオキサイド(10)	67回	1回		
3 対照例	グラフト部が破壊されたMBSグラフト共重合体(100)	178回			146回
4 対照例	グラフト部が破壊されないMBSグラフト共重合体(90)+ポリエチレンオキサイド(10)	500回以上			500回以上

ポリエチレンオキサイドの添加量を変えることにより水溶解性を調節できる。

## 実施例 2

実施例 1 で重合した 2 種の MBS グラフト共重合体とポリエチレンオキサイド (PEO 明成化学製 アルコックス E-60) を 90:10, 60:20, 70:30 の重合比で混合した組成物より厚さ約 0.5 mm のシートを作製した。ロール繰り条件、プレス成形条件は実施例 1 と同じである。

シートの平行光線透過率を積分球式ヘイズメーター (東洋精機製、C フィルター使用) を用いて測定した。

PEO を含まない MBS 単独シートの平行光線透過率を 100% として換算し、MBS グラフト共重合体と PEO の重合割合の变化に伴うシートの透明性変化だけを比較

した。

結果を第 2 表に示す。

なお表中に水崩壊時間も併記した。水崩壊時間とは、20℃ の水中に浸漬後、1 回の折り曲げで簡単に破断するようになるまでに要した浸漬時間数である。

第 2 表 シートの平行光線透過率、PEO を含まない割合を 100% として換算)

No.	MBS/PEO 重合比	100/0	90/10	80/20	70/30
		MBS			
1	1,2 段グラフト 部にジビニルベ ンゼンをそれぞ れ 0.4, 0.4 重量 部使用した MBS	100% (水崩壊 せず)	84 (3 時間)	71 (2 時間 以内)	51 (2 時間 以内)
2 (不透明)	1,2 段グラフト 部にジビニルベ ンゼンを使用し ない MBS	100% (水崩壊 せず)	30 ( )	47 ( )	28 ( )

グラフト部が破壊された MBS グラフト共重合体を用いたものはシートの透明性がすぐれている。

( ) 内は水崩壊時間。水崩壊時間とは、水中に浸漬後、1 回の折り曲げで簡単に破断するようになるまでに要した浸漬時間数である。  
(水崩壊せず) とは 10 日間 20℃ の水中に浸漬しても 1 回の折り曲げで破断するに到らなかったものである。

## 比較例

非可溶性水溶性樹脂ポリエチレンオキサイド (明成化学製 アルコックス E-60) と無機塩基可溶性樹脂：ポリ塩化ビニール (平均重合度 700 安定剤 2 部含有)、低密度ポリエチレン (住友化学製 スミカセン F-210-1)、ポリメチルメタクリレート (三菱レーヨン製 アクリベツト MK)、ポリスチレン (旭ダウ製 スタイロン 666 K-27) とロール製練りし、これをプレス成形して 0.3~0.5 mm のシートとした。ロール条件、プレス条件は実施例 1 と同じである。

これらの試験について、透明性、水崩壊性をそれぞれ実施例 2、実施例 1 と同じ方法

アしらべ比較した。

表3 試 験 試 料 の 透 明 性

試 料	配合比 (重量比)		
	100/0	95/5	90/10
1 ポリ塩化ビニル+ ポリエチレンオキサイド	100	1.8	2.4
2 ポリステレン+ ポリエチレンオキサイド	100	3.0	2.3
3 ポリメチルメタクリレート+ ポリエチレンオキサイド	100	92	
4 低密度ポリエチレン+ ポリエチレンオキサイド	100	均一に分散しない	均一に分散しない

これらの試料は水明濁性を示さない。

特に、ポリメチルメタクリレートを用いた組成物よりなる成形物は透明性は非常によいが水明濁性は示さない。

## 5 添 附 書 類 の 目 録

- 1 明 細 書 1 通
- 2 ~~特 許 願 書~~ 1 通
- 3 委 任 状 1 通
- 4 願 書 副 本 1 通

## 6 前記以外の事項をおよび代理人

1 通 明 書

特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書

特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書

特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書

代 理 人

特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書

特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書  
特 許 願 書